

PCT/JP 00/05053

日 本 国 特 許 庁

28.07.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 2 5 日

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 3 4 9 5 7 号

出 願 人
Applicant (s):

株式会社ブリヂストン

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

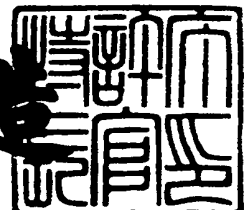
モ ー タ ー

J P 00/05053

2 0 0 0 年 9 月 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 6 9 1 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 BRP-99155

【提出日】 平成11年11月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都武蔵村山市中藤 3－3 6－5

 【氏名】 大月 正珠

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県所沢市下安松 1 0 4 5－2－2 0 3

 【氏名】 遠藤 茂樹

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県所沢市東町 1 1－1－9 0 6

 【氏名】 萩野 隆夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705796

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値 + 0.5 V 以下で、上限値 + 4.5 V 以上の範囲であり、且つ、前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値 0 V 以下で、上限値 + 5 V 以上の範囲である請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 ホスファゼン誘導体の 25℃における粘度が、100 mPa · s (100 cP) 以下である請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒を含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物又は鎖状エステル化合物を含有する請求項 6 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 環状エステル化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、γ-ブチロラク톤の少なくともいずれかである請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 鎖状エステル化合物が、ジエチルカーボネートである請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】 非プロトン性有機溶媒の 25℃における粘度が、10 mPa · s (10 cP) 以下である請求項 6 から 9 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来の非水電解液二次電池と同様の長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、かつ、電気化学的安定性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

【 0 0 0 3 】

これらの非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料として、カーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。

又、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

【 0 0 0 4 】

しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性において以下のように問題があった。

先ず、非水電解液二次電池の負極材料として用いられるアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題があった。

【0 0 0 5】

また、リチウム金属は低融点（約 1 7 0℃）であるため、短絡時等到大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題があった。

更に、電池の発熱につれ前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題があった。

【0 0 0 6】

前記問題を解決するため、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1 9 9 7 年 3 9 巻 9 号）。

【0 0 0 7】

しかし、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、発火等の危険な状態となることが懸念されるため問題が残る。

【0 0 0 8】

前記問題を解決するためには、前述のように安全弁等の付帯的部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に高い安全性を有すると共に、従来の非水電解液二次電池と同様の優れた安定性を有し、耐劣化性にも優れ、かつ、電気化学的安定性にも優れる非水電解液二次電池の開発が要求されている。

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決、又は、諸要求に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、かつ、電気化学的安定性にも優れる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである、即ち、

<1> 正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含む非水電解液と、を有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、

下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、

且つ、前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池である。

【0011】

<2> ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値0V以下で、上限値+5V以上の範囲である前記<1>に記載の非水電解液二次電池である。

<3> ホスファゼン誘導体の25℃における粘度が、100mPa・s（100cP）以下である前記<1>又は<2>に記載の非水電解液二次電池である。

【0012】

<4> ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

<5> ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

【0013】

<6> 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒を含む前記<1>から<5>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

<7> 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物又は鎖状エステル化合物を含む前記<6>に記載の非水電解液二次電池である。

<8> 環状エステル化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、γ-ブチロラクトンの少なくともいずれかである前記<7>に記載の非水電解液二次電池である。

【0014】

<9> 鎖状エステル化合物が、ジエチルカーボネートである前記<7>に記載の非水電解液二次電池である。

< 1 0 > 非プロトン性有機溶媒の 2 5 ℃における粘度が、1 0 m P a ・ s (1 0 c P) 以下である前記< 6 >から< 9 >のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含む非水電解液と、を有する。

また、前記ホスファゼン誘導体の電位窓は、所定範囲であり、前記有機溶媒の電位窓より広い範囲である。

【 0 0 1 6 】

本発明の非水電解液二次電池において、前記電位窓とは、電気化学反応が起こらない電圧の範囲をいい、ここでは、参照電極として、 Li / Li^+ 対比の値を使用している。

本発明における前記非水電解液において、前記ホスファゼン誘導体の電位窓としては、下限値が大きくとも+ 0 . 5 Vで上限値が小さくとも+ 4 . 5 Vの範囲であることが必要であり、下限値が大きくとも0 Vで上限値が小さくとも+ 5 Vの範囲であることが好ましい。

また、ホスファゼン誘導体の電位窓の下限値としては、- 0 . 5 ~ 0 Vの範囲内にあるのがより好ましく、上限値としては、+ 5 V ~ + 8 . 5 Vの範囲内にあるのがより好ましい。

尚、前記数値範囲内であれば、いかなる上限値といかなる下限値との組合せによる数値範囲の電位窓であっても構わない。

【 0 0 1 7 】

前記電位窓の下限値が+ 0 . 5 Vを超える場合、又は、前記電位窓の上限値が+ 4 . 5 V未満となる場合には、電位窓が狭くなるため非水電解液二次電池の充電・放電に伴い、非水電解液自体が電気分解を起こし、非水電解液二次電池の寿命が短くなったり、発生するガスによって非水電解液二次電池が爆発する等の危険性が生じ好ましくない。

一方、前記電位窓の下限值及び上限値が前記数値範囲内にあれば、前記非水電解液は、充電・放電の際に印加される電位に対して安定であるため、長期に亘って安定で、長寿命、かつ、爆発等の危険性のない非水電解液二次電池となる。

【0018】

尚、本発明において、前記電位窓の値は、サイクリックボルタンメトリー装置（ソーラトロン社製）を用い、下記測定条件にて測定し得られた値である。

――測定条件――

作用電極：Pt、対電極：Pt、参照電極：Liメタル、支持塩：テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（アルドリッチ社製）（添加量：1mol/l）、走査電位：10mV/sec.

【0019】

[正極]

前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】

前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0021】

[負極]

前記負極の材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。

前記負極の材料としては、例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金

、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0022】

〔非水電解液〕

ー支持塩ー

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源等が好ましく、該リチウムイオンのイオン源としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】

前記支持塩の前記非水電解液に対する配合量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1kgに対し、0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。

前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

【0024】

ーホスファゼン誘導体ー

前記非水電解液が、ホスファゼン誘導体を含有する理由としては、以下の通りである。

従来、非水電解液二次電池における非水電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした非水電解液においては、短絡時等到大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス

により電池の破裂・発火が起こることがあるため危険性が高い。

【 0 0 2 5 】

一方、これら従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス等の作用によって、前記非水電解液が優れた自己消火性ないし難燃性を発現し得るため、前述のような危険性を低減することが可能となる。

【 0 0 2 6 】

前記非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量としては、少なくとも 2 0 体積％が好ましい。

前記含有量が、2 0 体積％未満では、自己消火性が十分でないことがある。

尚、本発明において、自己消火性とは、下記自己消火性の評価方法において、着火した炎が 2 5 ～ 1 0 0 m m ラインで消火し、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

【 0 0 2 7 】

また、前記非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量としては、少なくとも 3 0 体積％がより好ましい。

前記含有量が、3 0 体積％以上であれば、非水電解液に十分な難燃性を発現させることが可能となる。

尚、本発明において、難燃性とは、下記難燃性の評価方法において、着火した炎が 2 5 m m ラインまで到達せず、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

【 0 0 2 8 】

ー 自己消火性・難燃性の評価方法 ー

前記自己消火性・難燃性の評価は、U L (アンダーライティングラボラトリー) 規格の U L 9 4 H B 法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、U L 試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに 0 . 2 m L の各種電解液を染み込ませ、1 2 7 m m × 1 2 . 7 m m の試験片を作製して行った。

【0 0 2 9】

前記ホスファゼン誘導体の含有量の上限值としては、特に制限はなく、非水電解液の 1 0 0 体積%が前記ホスファゼン誘導体であってもよい。

【0 0 3 0】

前記ホスファゼン誘導体の 2 5℃における粘度としては、非水電解液の低粘度化の点で、1 0 0 m P a ・ s (1 0 0 c P) 以下が好ましく、2 0 m P a ・ s (2 0 c P) 以下がより好ましい。

【0 0 3 1】

前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、発火の抑制等の点から、1 0 0℃以上が好ましく、1 5 0℃以上がより好ましい。

【0 0 3 2】

前記ホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。

前記分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すれば、前記ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、前記ホスファゼン誘導体の含有量の数値範囲内のうちより少ない含有量でも、より効果的に、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。

【0 0 3 3】

また、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明における前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0 0 3 4】

更に、前記ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する場合には、前記電位窓の下限值及び上限値は、共に正方向に向かって若干シフトするものの、電位的に特に問題はないと推考される。

【0 0 3 5】

前記ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量としては、2～8 0 w t %が好ましく、2～6 0 w t %がより好ましく、2～5 0 w t %が更に好まし

い。

前記含有量が、2 w t %未満では、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがある一方80 w t %を超えると、粘度が高くなるため、これを非水電解液に添加した場合に、非水電解液の導電率が低下することがある。

前記ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、特にフッ素が好ましい。

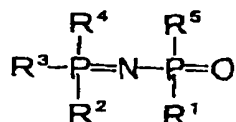
【0036】

前記ホスファゼン誘導体としては、特に制限はないが、前記電位窓の数値範囲をより広げ得る観点で、下記一般式(1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体又は一般式(2)で表わされる環状ホスファゼン誘導体等が好適に挙げられる。

【0037】

一般式(1)

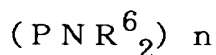
【化1】



ただし、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び、 R^5 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。

【0038】

一般式(2)



ただし、一般式(2)において、 R^6 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3～15を表す。

【0039】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び、 R^5 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、前記一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリアル基等の置換基が挙げられる。又、前記ハロゲン元素としては、前述のハロゲン元素が好適である

。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。 $R^1 \sim R^5$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

【 0 0 4 0 】

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^5$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【 0 0 4 1 】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。

前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

これらの置換基中の水素元素は、前述のように適宜ハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【 0 0 4 3 】

前記一般式 (2) において、 R^6 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。

該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。

これらの置換基中の水素元素は、前述のように適宜ハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0 0 4 4】

前記一般式（１）又は一般式（２）における $R^1 \sim R^5$ 及び R^6 を適宜選択することにより、より好適な粘度、溶解性等の非水電解液の合成、より好適な数値範囲の電位窓を有する非水電解液二次電池の作製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【0 0 4 5】

－有機溶媒－

前記有機溶媒としては、安全性の点で特に非プロトン性有機溶媒等が好ましい。

前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、前記負極の材料と反応することなく高い安全性を得ることができる。また、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

【0 0 4 6】

前記非プロトン性有機溶媒としては、電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲の有機溶媒であればよく、例えば、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。

前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等の環状エステル化合物、１，２－ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優

れる点で、鎖状のエステル化合物は、低粘度であるため、非水電解液の低粘度化の点で好適である。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよいが、2 種以上を併用するのが好適である。

【0 0 4 7】

前記非プロトン性有機溶媒の 2 5℃における粘度としては、非水電解液の低粘度化の点で、1 0 m P a · s (1 0 c P) 以下が好ましい。

【0 0 4 8】

[その他の部材]

前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。

前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ 2 0 ~ 5 0 μ m 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0 0 4 9】

前記セパレーターのほか、前記その他の部材としては、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0 0 5 0】

以上説明した本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。

前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

【0 0 5 1】

以上説明した本発明の非水電解液二次電池は、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、かつ、電気化学的

安定性に優れた非水電解液を有する。

【0052】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。尚、各実施例等において、使用した非プロトン性有機溶媒は、電位窓が、用いたホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲のものであった。

(実施例 1)

[非水電解液の調製]

γ -ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒、25℃における粘度：1.7 mPa・s (1.7 cP)）の 80 ml に、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (1)）において、 $R^1 \sim R^5$ が総てエトキシ基である化合物、25℃における粘度：5.8 mPa・s (5.8 cP)、引火点：155℃）の 20 ml を添加（20 体積%）し、更に、 $LiPF_6$ （リチウム塩）を 0.5 モル/kg の濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

【0053】

— 自己消火性ないし難燃性の評価 —

得られた非水電解液について、前述の「自己消火性・難燃性の評価方法」と同様にして、下記に示すように評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0054】

< 難燃性の評価 >

着火した炎が、装置の 25 mm ラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

< 自己消火性の評価 >

着火した炎が、25 ~ 100 mm ラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

< 燃焼性の評価 >

着火した炎が、100 mm ラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

【0055】

〔非水電解液二次電池の作製〕

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100 部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を 10 部、テフロンバインダー（結着樹脂）を 10 部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、幅 $40\ \text{mm}$ の薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ $25\ \mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ $150\ \mu\text{m}$ のカーボンフィルム（負極材料）を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 $260\ \text{mm}$ であった。

【0056】

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

【0057】

ー電位窓の測定ー

前述のサイクリックボルタンメトリー装置を用い、前記測定条件下で電位窓の下限値及び上限値を測定した。結果を表 1 に示す。

【0058】

ー電池の安定性の評価ー

得られた電池について、下記充放電容量の測定により、初期及び 50 サイクル充電・放電後の充放電容量 (mAh/g) を測定し、電池の安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0059】

ー充放電容量の測定ー

重量既知の正極又は負極を用いて、充放電曲線を測定し、この時の充電量又は放電量を、用いた正極又は負極の重量で除することにより求めた。結果を表 1 に示す。尚、用いた正極 (LiCoO_2) では、理論容量は $145\ \text{mAh/g}$ であり、負極（カーボンフィルム）では、 $350\ \text{mAh/g}$ である。

【 0 0 6 0 】

ー 電気化学的安定性の評価 ー

正極側電位 5 V、負極側電位 0 V にそれぞれ設定し、この電位で 3 時間通電した時の溶媒（非水電解液）の分解の程度を、NMR、GC-MS で測定し、電気化学的安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

（実施例 2）

実施例 1 の「非水電解液の調製」において、 γ -ブチロラク톤を 20 ml に変え、ホスファゼン誘導体の添加量を 80 ml（80 体積%）に変えたほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定、電池の安定性の評価、及び、電気化学的安定性の評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

（実施例 3）

実施例 2 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^5$ が総てエトキシ基である化合物））におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素で置換（フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量：12.4 wt%）した化合物）に代えたほかは、実施例 2 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 2 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、及び、電気化学的安定性の評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

（比較例 1）

実施例 1 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^5$ が総てエトキシ基である化合物））を用いなかった外は、実施例 1 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例 1 と同様にして非水電解液

二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、及び、電気化学的安定性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	電位窓(V)の評価		電池の安定性(充放電容量(mAh/g))の評価		自己消火性ないし 難燃性の評価	電気化学的 安定性の評 価
	下限値	上限値	初期充電・放電後	50サイクル充電・放電後		
実施例1	-0.5	+6.5	145	138	自己消火性	安定
実施例2	-0.5	+6.5	145	137	難燃性	安定
実施例3	0	+6.8	145	138	難燃性	安定
比較例1	+0.3	+8.5	145	130	燃焼性	不安定

【0065】

実施例1～3では、非水電解液の自己消火性ないし難燃性が優れており、かつ

、非水電解液二次電池の長期安定性、耐劣化性、電気化学的安定性にも優れていることがわかる。

【0 0 6 6】

【発明の効果】

本発明によれば、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、かつ、電気化学的安定性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、かつ、電気化学的安定性に優れた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含む非水電解液と、を有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値 + 0.5 V 以下で、上限値 + 4.5 V 以上の範囲であり、且つ、前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池である。ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値 0 V 以下で、上限値 + 5 V 以上の範囲である態様、ホスファゼン誘導体の 25℃における粘度が、100 mPa・s (100 cP) 以下である態様、ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である態様、ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する態様等が好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社ブリヂストン